

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01L 51/20

H01L 27/15 H01L 51/40

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00805595.5

[43] 公开日 2002 年 4 月 17 日

[11] 公开号 CN 1345469A

[22] 申请日 2000.11.23 [21] 申请号 00805595.5

[30] 优先权

[32] 1999.11.29 [33] EP [31] 99204018.8

[86] 国际申请 PCT/EP00/11706 2000.11.23

[87] 国际公布 WO01/41229 英 2001.6.7

[85] 进入国家阶段日期 2001.9.26

[71] 申请人 皇家飞利浦电子有限公司

地址 荷兰艾恩德霍芬

[72] 发明人 P·C·波恩埃维德 C·D·罗兰德瑟

J·J·M·维勒加尔

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

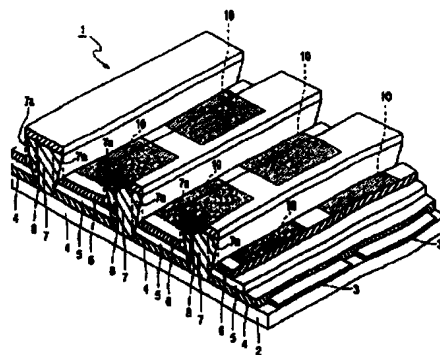
代理人 王景朝 罗才希

权利要求书 2 页 说明书 22 页 附图页数 5 页

[54] 发明名称 有机电致发光器件及其制造方法

[57] 摘要

有机电致发光(EL)器件(1),有至少一个 EL 元件(10),包括有机电致发光层(6)和浮雕图形(7)。浮雕图形容纳用来制成 EL 层(6)的流体层。为防止浮雕图形对 EL 器件的使用寿命造成负面影响,该 EL 器件设有厚度基本均匀的 EL 层(6)。此外,矩阵或分段型显示器设有多个 EL 元件(10)。该 EL 器件的优选制造方法中,用喷墨打印,喷洒或旋涂法淀积流体层。



ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版



权 利 要 求 书

1. 有机电致发光器件, 包含至少一个电致发光元件, 该元件包括:
第 1 和第 2 电极, 及位于该两电极之间的有规定图形、由流体层制成的有机电致发光层;

5 该器件还包括容纳流体层的浮雕图形, 从该流体层制造有规定图形的有机电致发光层;

其特征是, 该电致发光层的厚度是基本均匀的, 均匀程度达到该有机电致发光层中厚度与其最小或最大厚度偏差在 20% 之内的膜层比例至少是 0.55。

10 2. 按权利要求 1 的有机电致发光器件, 其特征是, 浮雕图形或它的一部分的横截面形状有向外伸出部分, 使该浮雕图形适宜为第 2 电极构图。

3. 按权利要求 2 的有机电致发光器件, 其特征是, 浮雕图形是容纳流体层的第 1 浮雕图形和有向外伸出部分的第 2 浮雕图形的组合浮雕图形, 有所述伸出部分使该第 2 浮雕图形适宜为第 2 电极构图。

15 4. 按权利要求 1 至 3 中任一项的有机电致发光器件, 其特征是, 所述有机电致发光器件包括多个能独立寻址的电致发光元件。

5. 有至少一个电致发光元件的有机电致发光器件的制造方法, 包括以下步骤:

20 (a) 设置第 1 电极,

(b) 设置用于容纳流体层的浮雕图形, 从所述流体层制成有规定图形的有机电致发光层,

(c) 淀积由浮雕图形容纳的流体层,

25 (d) 由流体层制造有规定图形的有机电致发光层, 其中, 浮雕图形和流体层相互作用, 使电致发光层的厚度基本均匀, 其均匀程度应达到该有机电致发光层中厚度与其最大/最小厚度偏差在 20% 之内的膜层比例至少是 0.55, 和

(e) 有机电致发光层上设第 2 电极。

30 6. 按权利要求 5 的方法, 其特征是, 选择浮雕图形的高度, 在实施步骤 (d) 流体层体积减小过程中, 要使其在流体层的流体表面高度与浮雕图形的顶部几乎齐平的情况下流体层正好形成凝胶。

7. 按权利要求 5 或 6 的方法, 其特征是, 用喷墨打印法有选择性地淀积流体层。

8. 按权利要求 5 或 6 的方法, 其特征是, 以连续喷洒分配流体法有选择性地淀积流体层。

5 9. 按权利要求 5 的方法, 其特征是, 用旋涂法淀积流体层。

10. 按权利要求 9 的方法, 其特征是, 浮雕图形的高度是 3 至 5 μm 。

说明书

有机电致发光器件及其制造方法

5 本发明涉及有至少一个电致发光元件的有机电致发光器件，所述元件包括第 1 和第 2 电极，位于其间的带有规定图形、并由流体层制成的有机电致发光层。器件还有容纳流体层的浮雕图形，由流体层能制成有规定图形的有机电致发光层。

本发明还涉及这种有机电致发光器件的制造方法。

10 通常，有机电致发光 (EL) 器件包括至少一个空穴注入电极 (阳极)，一个电子注入电极 (阴极)，和位于电极之间的包含有机 EL 材料的 EL 层。若电极上加适当的电压，有机 EL 层会发光。用不同的有机 EL 材料能改变发射光的颜色。

15 有机 EL 器件能用作光源，特别是用作有大表面积的光源。有机 EL 器件还能用作黑白显示器或彩色显示器，如背面照明、静止图像显示器、分段显示器、无源或有源型矩阵显示器。

20 欧洲专利申请 EP-A-0880303 中公开了本文第一段所述的有机电致发光器。该文献公开的金色有机矩阵 EL 显示器的发光层是以溶液用喷墨打印法制成的。EL 显示器有多个堤埂，用于防止溶液进入不需要的区域内，并用于对发光层构图。EL 矩阵显示器跨越任何特定象素的发光层的发光强度，对肉眼而言都大致是均匀的，该发光层被认为有优异至极优异的性能。

本发明的发明人发现，EP-A-0880303 公开的矩阵 EL 显示器有由溶液制成的多个发光层，采用多个堤埂防止溶液进入不需要的区域中，器件的使用寿命极短。

25 本发明的目的是，提供在这方面有所提高的有机电致发光器件。具体来说，本发明的目的是选择使用寿命延长的本文开头所述类型的 EL 器件。

30 为达到此目的，采用本文开头所述类型的有机电致发光器件，其特征是，电致发光层的厚度基本上是均匀的，其均匀程度基本上要使其厚度与该有机电致发光层的最小厚度偏差在 20% 之内的发光层比例，或者，其厚度与该有机电致发光层的最大厚度偏差在 20% 内的发

光层的比例至少是 0.55。

如果按本发明，该比例选为至少是 0.55，就能基本上延长包括所述 EL 层的 EL 器件的使用寿命。

如果所述比例至少是 0.60，或 0.65，其使用寿命更长，所述比例
5 优选至少是 0.70，0.8 更好，至少 0.90 或 0.95 最好。

所述比例是 EL 层厚度均匀性的度量，总范围是 0.0 至 1.0。若比例是 1.0，那说明 EL 层厚度完全一致。从 EL 层的厚度剖面可以确定该比例。用本行业技术人员公知的方法按常规测量其厚度剖面。

按本发明典型例的 EL 器件，包括旋涂的聚对苯乙烯 EL 层，该 EL
10 层用高 5 μm 节距为 300 μm 的浮雕图形构图，其中，厚度与最小膜厚偏差在 20% 以内的 EL 层的比例是 0.70，器件的使用寿命与作为参考的 EL 器件（其它条件相同，只是没有浮雕图形的 EL 矩阵显示器）使用寿命基本相同，具体说，参考器件的 EL 层的比例是 1.0。

本发明的基础是，认识到浮雕图形对 EL 器件的使用寿命造成负
15 面影响。本发明的另一基础是认识到浮雕图形与流体层之间的相互影响，流体层通常是凹凸形，从流体层制造 EL 层的工艺过程中，流体层的凹凸形基本上转移到 EL 层上。结果，EL 层厚度不均匀。本发明的另一基础是，认识到 EL 层厚度不均匀程度是对器件使用带来负面影响的主要因素。甚至造成发射光强度不均匀的厚度变化肉眼无法识
20 别时，该厚度变化对使用寿命的负面影响也是惊人的，而且，在显微镜下检查时，这种 EL 层的外观也极好，没有看到破裂之类的缺陷。

因为本发明范围内厚度不均匀性对特性和某些限制不能说不严重，因此发明人认为厚度不均匀的负面影响会造成本文开头所述类型的 EL 器件的发光强度与 $1/t^n$ 成正比，式中 t 是 EL 层的厚度， n 的数
25 量是 3 至 6，而使用寿命大致与发光强度成反比。这种紧密的依赖关系表明，厚度增大 10%，发光强度就减小 25% ($n=3$) 至 42% ($n=6$)。

本发明人发现，EL 层的厚度不均匀程度与所用浮雕图形的高度密切相关。把这一发现放到本文开头所述类型的有机 EL 器件中用的技术中，即通过选择浮雕图形的高度，使电致发光层的厚度均匀度基本
30 上处于上面限定的范围内。比例至少在 0.60 或 0.65，优选至少 0.7，更优选至少 0.8，最优选至少 0.90 或 0.95。

通过把该 EL 器件的使用寿命与上述作为参考的 EL 器件的使用寿命对比,从 EL 器件的使用寿命直接评估 EL 层的厚度均匀性。如果 EL 器件的使用寿命基本上与作为参考的 EL 器件的使用寿命相同,则 EL 层的厚度基本均匀。

- 5 而且,将 EL 器件的亮度和上述作为参考的 EL 器件的亮度进行对比,也能直接评估 EL 层的厚度均匀性。根据 EL 层的有效发光面积,测到光强度,计算出 EL 器件的亮度。通常,该发光面积是第 1 电极和第 2 电极与 EL 层的重叠面积。如果 EL 层的发光面积校正后,EL 器件的亮度与作为参考的 EL 器件的亮度基本相同,则所选择的浮雕图形高度会使 EL 层的厚度基本均匀。

流体层与浮雕图形之间的相互作用造成 EL 层的厚度不均匀,流体层占据的面积越小,厚度不均匀相关性越大。节距小于 $500\text{ }\mu\text{m}$,特别是小于 $300\text{ }\mu\text{m}$,甚至 $150\text{ }\mu\text{m}$ 或其以下的 EL 矩阵显示器中,其相关程度更高。如果矩阵显示器以多象素方式驱动,问题就特别严重。

- 15 如果 EL 层的厚度均匀度认为仍然是影响使用寿命的决定因素,或者认为它是影响 EL 层上的发射光强度不均匀的决定性因素,那么在 EL 层表面积大的情况下影响最大,要求 EL 层厚度限定在与其最大/最小厚度偏差 20% 之内,例如,在 15% 或 10% 以下。如果出现短路大到不能允许的程度,对膜厚要求更要严格限定。另一方面,如果 EL 器件在一些特定应用领域中的使用寿命适当放宽,那么,对厚度的要求可放宽到 25%, 30%, 35%, 或 40% 或其以上。

- 25 EL 层主要用有机电致发光材料制成。合适的材料包括高分子或低分子量有机光致或电致发光材料、及荧光和磷光化合物。优选材料包括主要有共轭主链的 EL 聚合物,例如聚噻吩,聚亚苯基化合物,聚噻吩亚乙烯,或者更优选的材料,如聚对亚苯基亚乙烯,特别优选的材料,如(发蓝光的)聚(烷基)芴和聚对苯亚乙烯,它发红光,黄光或发绿光,和 2 或 2,5-取代的聚对亚苯基亚乙烯,特别是,它们在 2-或 2,5 位有提高溶解度的侧基,如 C_1-C_{20} ,最好是 C_4-C_{10} 烷基或烷氧基。优选的侧基是甲基,甲氧基,3,7-二甲辛氧基,和 2-甲基丙氧基。更优选的是包含 2-苯基、1,4-亚苯基亚乙烯重复单元的聚合物,亚苯基用上述类型的烷基和/或烷氧基视需要取代,特别是被

甲基, 甲氧基, 3, 7-二甲基辛氧基取代, 或者用 2-甲基丙氧基取代更好。该有机材料可含一种或多种这些化合物。

在本发明中，术语“有机物”包括聚合物，术语“聚合物及其衍生物”包括均聚物，共聚物，三元聚合物，和较高同系物以及低聚物。

5 有机 EL 材料可任意包含其它物质，天然有机物或无机物，这些物质可以按分子均匀分布，或者以颗粒分散形式存在。特别是，可以存在提高电子和/或空穴的电荷注入和/或电荷输送能力的化合物，能提高和/或变更发射光的强度或颜色的化合物，稳定剂等。

有机 EL 层的平均厚度为 50 nm 至 200nm, 特别是 60nm 至 150 nm
10 或 70 nm 至 100 nm 更好。

通常，EL 器件包括设在与第 2 电极面对并隔开的第 1 电极一侧上的衬底，衬底最好能透过要发射的光。合适的衬底材料包括软的或硬的透明合成树脂，石英，陶瓷和玻璃。

第 1 和第 2 电极可以分别是电子注入电极和空穴注入电极。第 1 15 和第 2 电极最好分别是空穴注入电极和电子注入电极。

适合制造电子注入电极的材料是低功函数的金属, 如 Yb、Ca、Mg: Ag、Li: Al、Ba 或各种膜层的层压膜电极, 如 Ba/Al 或 Ba/Ag 电极。

20 适合制造空穴注入电极的材料是有高功函数的金属(合金),如 Au、Pt、Ag。最好是较透明的空穴注入电极材料,如铟锡氧化物(ITO)。导电聚合物,如聚苯胺(PANI)和聚-3,4-亚乙基二氧噻吩(PEDOT)也适合作透明空穴注入电极材料。PANI层的厚度最好是50至200 nm, PEDOT层的厚度最好是100至300 nm。如果用ITO空穴注入电极,则第1电极最好是空穴注入电极。

浮雕图形能使 EL 层由流体层按图形构成。浮雕图形用于容纳流体层，并防止流体进入不需要的面积内。浮雕图准确限定了流体层的边界，因此，间接限定了 EL 层外形。为制成能容纳流体层本身的浮雕图形，其具体横截面形状，宽度和高度都不重要。浮雕图形甚至能容纳其高度是浮雕图形高度 6 倍的流体层。浮雕图形合适的宽度是 1 至 50 μm ，最好是 10 至 20 μm ，合适高度是 1 至 30 μm ，最好是 2 至 6 μm 。浮雕图形的横截面的合适形状是矩形，但浮雕图形的侧壁最好有正斜度或负斜度。

尽管可用任何构图法来构成浮雕图形，但最好用常规的光刻胶光刻法形成浮雕图形。

本发明主要涉及由流体制造有机 EL 层的有机 EL 器件。正如本行业公知的，用流体制造 EL 层是既简单又便宜的方法，该方法不用价格昂贵的设备，如真空设备。用浮雕图形容纳的流体层制出的 EL 器件中的 EL 层能看出有轻微的凹凸形。或者，从构成 EL 层的材料可确定是否从流体可淀积 EL 层。例如，如果用包括高分子可溶化合物的有机材料，如聚合物制造 EL 层，几乎肯定用流体层可制成 EL 层。

制成有机 EL 层的流体层包括有机 EL 材料或它的前体材料。流体层可以采用任何合适的形式，如溶液、悬浮液、乳液或浆料。淀积流体层后，将其转化成有机 EL 层。转变的方法包括使流体层（如果需要可在惰性气体气氛中进行）暴露于升高或降低的温度，升高或降低的压力，和/或暴露于射线中，优选在升高的温度下进行转化。

如果有机 EL 材料以流体层存在，材料中的溶剂和/或其它挥发化合物可充分蒸发。如果流体层含有机 EL 材料的前体材料，转化还包括化学反应。化学领域技术人员公知的大量化学反应能用来衍生出很多合适的前体材料。优选的前体材料含有在转化中消除的离去基团。聚-对亚苯基亚乙烯的转化是一个实例，其中，至少部分亚乙烯基被携带离去基团，如烷氧基，卤素或硫基的乙烷二基取代。进行热转化时，消除该离去基团，形成亚乙烯基。

流体还可含其它物质。例如，能调节其流变学性能，如粘性、粘弹性、接触角和/或润湿性的物质。可以添加润湿剂、匀化剂、表面活性剂、增稠剂、稀释剂等。

EL 器件还可以包括淀积在电极之间的附加层。这些附加层包括空穴注入和/或输送（HTL）层和电子注入和输送（ETL）层。EL 器件最好包括阳极/HTL 层/EL 层/阴极层压层，阳极/EL 层/ETL 层/阴极层压层，或者阳极/HTL 层/EL 层/ETL 层/阴极层压层。

适用于空穴注入和/或空穴输送层（HTL）的材料包括芳族叔胺类，特别是双胺或较高级同系物，聚乙烯咔唑，噻吡啶，吡啶，酞菁，聚苯胺和聚 3,4-亚乙二氧基噻吩。

适用于电子注入和/或电子输送层（ETL）的材料是噻二唑为基础

的化合物和铝喹啉化合物。

若 ITO 用作阳极，EL 器件最好包括厚度为 50 至 300 nm 的空穴注入/输送层材料聚 3,4-亚乙二氧基噻吩或 50 至 200 nm 厚的聚苯胺。

浮雕图形也用于给有机 EL 器件的附加层构图。当浮雕图形是光刻胶图形，而附加层是有机材料层时，这种情况是优选的，因为制造光刻胶浮雕图形的工艺通常会损坏预先淀积的有机层。

若用浮雕图形给附加层构图，该附加层用流体层淀积，则能延长包括该附加层的 EL 器件的使用寿命，此时附加层的厚度也应是基本上均匀的，即处于上面定义的范围内，至少是 0.60，或至少 0.65，至少是 0.70 或 0.80 更好，至少是 0.90 或 0.95 最好。

浮雕图形可用也可不用于给第 2 电极构图。若浮雕图形的横截面是矩形，或者是对着第 1 电极的宽边是正斜度的梯形，如果用真空蒸发淀积，则第 2 电极形成单层连续导电层，覆盖在浮雕图形和 EL 层上。若第 2 电极构图则可用外部掩模。

为防止最初淀积在浮雕图形顶上的液体留在该处，则要采用抽排措施，例如有屋顶状或沟槽状结构的浮雕图形。

按本发明的 EL 器件的优选实施例的特征是，浮雕图形或其一部分的横截面形状有向外伸出部分，表示浮雕图形适用于给第 2 电极构图，例如，横截面是 T 形的。

如果用真空淀积法定积第 2 电极，若浮雕图形有伸出部分，那么浮雕图形或它的一部分通常用作淀积第 2 电极用的掩模。在真空中淀积当暴露于形成第 2 电极用的材料流体时，向外伸出部分可防止由其遮蔽的部分处淀积上电极材料，由此形成有图形的第 2 电极。有伸出部分的浮雕图形的实例如 T 形、蘑菇形、或倒梯形、或三角形横截面的浮雕图形。向外伸出部分的宽度不是关键问题。1 至 2 μm 或其以下的向外伸出部分若出现两个相邻的第 2 电极之间无意电连接的危险是不能允许的。向外伸出部分的合适宽度是 2 至 10 μm 。浮雕图形最好是顶宽为 15 至 30 μm 和底宽是 5 至 10 μm 的倒梯形。在第 2 电极淀积过程中若衬底不转动，则伸出部分甚至可更小。

有向外伸出部分的浮雕图形的第 1 制造方法，是以常规的正性光刻胶层在高能量下进行成图形曝光，并在低能量下漫泛曝光。成图形

曝光按常规方式进行。所谓常规方式是指光源放在面向 EL 层的第 1 电极一侧，而漫泛曝光是光源位于 EL 层的另一侧。只有当第 1 电极（如果存在的话）和衬底对漫泛曝光是透明的时该曝光才有效。显影后制成有向外伸出部分的浮雕图形。该第 1 方法特别适合于制造高度在 12 μm 以上的浮雕图形。

第 2 方法中，使常规的负性光刻胶进行不足曝光和/或过度显影。该第 2 方法适合其横截面为倒梯形或负斜角达 45° 的三角形。

第 3 方法中，按本行业公知的图像反转法处理以线性酚醛清漆为基础的常规正性光刻胶，例如美国专利 4104070 中所公开的方法。第 3 方法特别适合制造高度在 1 至 10 μm ，或 2 至 5 μm 的浮雕图形。

EL 器件特别合适的实施方案的特征是，浮雕图形由容纳流体层的第 1 浮雕图形和有向外伸出部分为第 2 电极构图的第 2 浮雕图形的复合体构成。

第 2 浮雕图形位于面对第 2 电极的第 1 浮雕图形一侧。这种复合浮雕图形用两个光刻步骤，从构成第 1 浮雕图形开始按顺序制成。第 1 浮雕图形要进行坚膜烘烤，使它能承受制造第 2 图形所需的处理。或者，第 1 浮雕图形用那些不溶于制造第 2 浮雕图形所用光刻胶溶剂中的材料，如聚酰胺或聚酰亚胺，或其可光刻构图的材料制造。

EL 器件的特别优选实施方案中，有机电致发光器件包括多个可独立寻址的电致发光元件（像素）。

为了延长全部 EL 元件的使用寿命，每个独立 EL 元件（像素）的特征是，由荧光层的厚度，就前面定义而言是基本上均匀的，即该定义数据至少是 0.60，或 0.65，至少在 0.70 或 0.80 更好，在 0.90 或 0.95 最好。

本文中有多个 EL 元件的 EL 器件，所述特征称之为像素内厚度均匀度，具体称为 20% - 像素内厚度均匀度。

此外，多像素 EL 器件要能在整个显示面积内显示光强度大致均匀的图像。不同像素之间的平均厚度差会引起强度不均匀，在本发明中称之为像素间厚度均匀度。随着 EL 器件实际应用的不同，厚度变化若小到 3%，便是肉眼无法分辨的变化。像素间厚度均匀度的定义是，用恒定电流驱动 EL 器件时，全部 EL 元件的 EL 层平均厚度的相对变

(b) 设置容纳流体层用的浮雕图形，由所述流体层制成有规定图形的有机电致发光层；

(c) 淀积由浮雕图形容纳的流体层；

(d) 由流体层制成有规定图形的有机电致发光层，其中，浮雕图形和流体层相互作用，使电致发光层的厚度基本上均匀，其均匀程度是，其厚度与该最小/最大有机电致发光层厚度偏差处于 20% 以内的有机电致发光层的比例至少是 0.55，和

(e) 在有机电致发光层上设置第 2 电极。

按本发明方法制成使用寿命延长了的 EL 器件。

10 如果上述比例至少是 0.60 或 0.65，更好是 0.70 或 0.80，最好至少是 0.90 或 0.95，使用寿命甚至会更长。

以上已公开了适宜的第 1 和第 2 电极、有机 EL 层、有机电致发光材料、流体层、和浮雕图形以及制造这些元件的方法。

浮雕层和流体层的相互作用确定了 EL 层的厚度分布。相互作用的重要参数是流体层对浮雕图形表面的润湿性。浮雕图形对流体层的疏水或亲水程度确定润湿性。改变流体润湿性的常用方式是改变流体层的粘度、接触角或粘弹性，或者，加影响流体层流变学性质和界面性能的表面活化剂或其它添加剂。通常选择不同的浮雕材料或对浮雕图形进行如 UV/臭氧处理等表面处理技术，能改进浮雕图形的润湿性。
15 如果选择的流体对浮雕图形的润湿性，能使流体层表面采取较平坦的月牙形，那么，该电致发光层的厚度均匀度基本上在上面限定的范围内。

浮雕图形高度对上述情况的较平坦的月牙形不是关键问题。但其它情况下，发现浮雕图形高度是确定浮雕图形与流体层之间相互作用的很重要参数。该发现用到本发明方法中，要求对所用浮雕图形高度加以选择，以使电致发光层的厚度均匀度基本上在上述限定范围内。
25

流体层中有机 EL 材料或其前体材料的初始浓度范围是总重量的 0.01 至 5 wt%，0.05 至 2 wt% 更好，0.1 至 1 wt% 最好。

本发明方法优选实施方案的特征是，对浮雕图形高度加以选择，使之在实施步骤 (d) 流体层的体积减小过程中，当流体表面接近浮雕图形的顶高时，该流体层正好形成凝胶。
30

它材料的初始浓度， h_{ini} 是流体层的初始平均高度， $h_{ini} = V_{ini}/A_{EL}$ ， V_{ini} 是流体层的初始体积。四个参数 c_{ini} ， h_{ini} ， c_{gel} 和 h_{rp} 中有两个有自由度。

本发明方法的优选实施方案中，用喷墨打印法选择性淀积流体层。

5 喷墨打印法是选择性形成有机 EL 层的精确而价廉的方法，特别适合于制造多色 EL 器件。即使墨滴和其要淀积的表面之间的润湿性可能使墨滴分布在很大表面上，有浮雕图形存在也能够更均匀而精确地供给墨滴。

10 喷墨打印法适合于淀积其高度高于浮雕层高度的流体层。如果使用上述优选方法组合其中当流体层高度与浮雕图形顶高近似齐平时流体层胶凝，将特别有利。

而且，由于喷墨打印法使墨滴体积能极可靠地再现，因此，有多个 EL 元件的 EL 器件的各 EL 元件其流体层体积基本恒定不变，结果，能达到象素厚度均匀性。

15 本发明方法的另一优选实施方案中，以连续喷洒分配流体的方式选择性淀积流体层。

从毛细管连续喷洒分配流体和喷墨打印法同样有诱人的性能。此外，其优点是，就喷洒分配或喷墨打印所需的流变学性能而言，该分配法要求要低些。因而，该分配法能用于更宽的流体范围，它特别适合淀积其粘度大到不能喷墨打印的流体。特别适用包含电致发光的聚
20 一对亚苯基亚乙烯的许多溶液。

本发明方法的另一实施方案中，以非选择性方式淀积流体层。

25 尽管喷墨打印法和喷洒分配法是淀积有机 EL 层的优选方法，但它的应用比较费时间，用该淀积工艺基本上是一系列工艺。单色 EL 器件或包括全部 EL 元件公用的附加层的多色器件的制造中，优选相应单色 EL 层或附加层的流体层进行非选择性淀积。非选择性淀积法的实例包括浸涂，Langmuir - Blodgett 技术，喷涂，和刮板涂。

具体的优选方法中用旋涂法淀积流体层。

30 通常，旋涂法适合涂较平的衬底，使用浮雕图形的衬底上形成平的表面层。相反，本行业的技术人员会认识到，如果要淀积的膜层厚度大大小于浮雕图形的高度，则不可能期望在有浮雕图形的衬底上可靠地旋涂膜层。要想在浮雕图形高度相当于膜厚 50 至 100 倍的浮雕图

形上形成 100 nm 厚的 EL 层而使其厚度均匀度限定在上述范围内是绝对不可能的。包含该膜层的 EL 器件的寿命，与没有浮雕图形但衬底较平的作为参照的器件的使用寿命基本相同。

- 而且，能同时旋涂形成有多个 EL 元件的 EL 器件的全部 EL 层，
5 使像素间厚度变化至少小于 10%，以获得优良的发射光强度均匀度。

厚度均匀性最好的 EL 膜层，是流体层与浮雕图形之间的润湿性，与流体层与其要淀积的表面之间的润湿性相同时产生的。可用已知的表面处理方法，如氧等离子或 UV/臭氧处理等，来使其润湿性一致。

- 如果与有为第 2 电极构图的向外伸出横截面的浮雕图形组合，那
10 么旋涂法特别有利。

本发明方法的优选实施方案的特征是浮雕图形的高度为 3 至 5 μ m。

- 如果浮雕图形高度超过 5 μ m，EL 器件会出现其像素厚度之间变化大于 10% 的缺点，如果高度小于 3 μ m，旋涂工艺对存在于液体层或
15 浮雕图形中的颗粒敏感，这种颗粒会引起短路。

通过参考以下实施例所做的说明，使本发明的这些方案和其它方案变得更清楚。附图中：

图 1 是本发明的有机 EL 矩阵显示器一部分的局部剖开透视平面示意图；

- 20 图 2 是展示由浮雕图形容纳的流体层制成的有机电致发光层的厚度分布实例的横截面图；

图 3 是本发明的另一有机 EL 矩阵显示器一部分的透视平面示意图；

- 25 图 4 是浮雕图形容纳的淀积流体层和用其形成的 EL 层典型例的横截面示意图；

图 5 和 6 各自是在两个不同浓度下测到的粘度 η (Pa \cdot s) 与剪切力 τ (Pa) 的函数关系曲线图；

图 7, 8 和 9 是浮雕图形各线之间形成的喷墨打印层所测到的厚度 t (μ m) 与位置 w (μ m) 之间的函数关系曲线图。

实施例 1

(a) 器件结构

图 1 是本发明的有机 EL 矩阵显示器 1 局部剖开的透视平面示意图。

EL 器件 1 有透明衬底 2，衬底 2 上形成有多个可单独寻址的 EL 元件 (EL 象素) 10，其由多个行电极 3、多层空穴注入层 4 (空穴注入层对本发明并不重要，可以去掉)、多层由流体层制成的 EL 层 5 和多个列电极 6 相重叠的面积构成。EL 层 5 可以分成分别发射红光、绿光和蓝光的 EL 层。各 EL 层 5 是设在特定列中为 EL 元件 10 提供 EL 层的公用 EL 层，它有规定的图形，在本例中是条形。各行电极 3 包括 EL 元件 10 的多个第 1 电极，而各列电极 6 包括多个第 2 电极。EL 器件 1 还包括容纳流体层的浮雕图形 7。浮雕图形 7 有形成向外伸出剖面 7a 的负斜度 (即其底部比其顶部窄)，它有能使列电极 6 构图形成多个可相互独立寻址的组合浮雕图形。这样，浮雕图形有形成掩模的功能。如果用金属真空蒸发法淀积列电极，金属蒸汽流以垂直于衬底方向淀积，使被向外伸出部分遮蔽的衬底部分不淀积金属材料。按此方式形成的列电极 6 相互之间电断开。

若浮雕图形 7 用作构建掩模，浮雕图形顶上有与电极材料组分相同的不起作用的电极材料 8。随着淀积有源层 4 和/或 5 用的具体方法不同，在浮雕图形 7 的顶上可能会有其它膜层 (没画)。

尽管 EL 层 5 画得非常平，但是，由于 EL 层 5 是由流体层制成的，因此它的表面在浮雕图形 7 周围或多或少有些弯曲。

图 2 是由流体层 (没画) 和容纳流体层的浮雕图形 7 制成的有机电致发光层 5 的厚度分布实例的剖面示意图。标为 a 的部分，其 EL 层的厚度与最小厚度 t_{min} 的偏差在 20% 之内，EL 层该厚度的比例是 a/w ，其中 w 是膜层 5 的宽度。如果图 2 是按比例画出的，则该比例约为 0.70。以同样方法限定膜厚与最大厚度偏差在 20% 之内的 EL 层的比例。

(b) 制造例

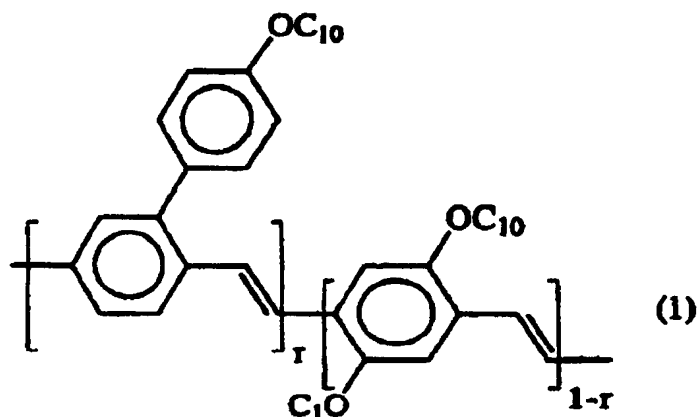
设置 1.1 mm 厚的钠钙玻璃衬底 2，衬底 2 上涂 15 Ω/\square 150 nm 厚的 ITO 层 (Balzers)，用常规方法给 ITO 层刻图，图形的线宽是 280 μm ，

间隔宽度是 $30\ \mu\text{m}$ ，由此制成用作 EL 元件 10 阳极的行电极 3 形式的第 1 电极。

之后，在衬底上旋涂（转速 $1000\ \text{rpm}$ ）图像反转光刻胶 AZ5218-e(AZ Hoechst)层。将光刻胶层进行成像曝光，曝光掩模图形是 $20/290\ \mu\text{m}$ 的线宽/间隔，辐射能按垂直于行电极 3 方向辐射，以衬底与掩模间的间距为 $40\ \mu\text{m}$ 的贴近方式曝光，辐射能剂量是 $32\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 。在 $110\ ^\circ\text{C}$ 坚膜烘烤 10 分钟，用剂量 $400\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 进行漫泛光曝光，用 1 : 1 的 AZ-显影剂：去离子水显影剂配成的显影液显影，到完全形成负 45° 的斜度为止，并在 $100\ ^\circ\text{C}$ 进行后期烘烤 15 分钟。由此制成位于 ITO 电极上与其有一定间隔的线宽/间隔为 $30/280\ \mu\text{m}$ 的浮雕图形 7。每条线都是顶宽 $30\ \mu\text{m}$ 底宽 $20\ \mu\text{m}$ 的倒梯形。浮雕图形 7 的高度是 $0.5\ \mu\text{m}$ 。

之后在浮雕图形上按 $2000\ \text{rpm}$ 的转速旋涂以水为基础的固体含量 3% 的聚-3,4-亚乙基二氧噻吩 (PEDOT) 溶液 (Bayer 产品)，制成平均厚 $8.3\ \mu\text{m}$ 的湿膜层。同时使湿膜按 $2000\ \text{rpm}$ 的转速旋转，在 $130\ ^\circ\text{C}$ 干燥 3 分钟，制成厚 $250\ \text{nm}$ 、方电阻值为 $100\ \text{M}\Omega/\square$ 的多层 PEDOT 空穴注入（空穴输送、电极）层 4。

随后，由下式 (1) 所示聚合物（下面称为 NRS-PPV）溶于甲苯中制成的 $0.6\ \text{wt}\%$ 溶液按 $1250\ \text{rpm}$ 的转速旋涂，制成平均厚度为 $11.6\ \mu\text{m}$ 的流体层。按 WO 99/21936 公开的方法合成该共聚物。干燥湿膜后制成平均厚 $70\ \text{nm}$ 的多层 NRS-PPV 有机 EL 层 5。



式中 OC_{10} 是 3, 7-二甲辛氧基, r 和 $1-r$ 等于 0.5, 表示方括号内所包括的结构单元的比例, 该 r 和 $1-r$ 以下脚标表示。

同时用浮雕图形 7 作构建掩模, 将 3 nm 厚的 Ba 和 200 nm 厚的 Al 层依次淀积在 EL 层 5 的顶上。由此获得的形成图形的 Ba/Al 层构成多个列电极 (阴极) 6。

这样制成的 EL 器件包封在用环氧化合物为基础的胶 (环氧类树脂) 密封的外壳中。外壳内装有一定量的 BaO 作为吸水剂。

c) 作参照的 EL 器件

参照的 EL 器件与器件 1 相同, 但没有浮雕图形 7。而且电极 3 和 6 不构图。这形成有单个第 1 和第 2 电极的背面照明器件, 重要的是该参照器件与器件 1 的总面积相同, 但参照器件的发光面积大于器件 1 的发光面积, 因为该参照器件没有浮雕图形, 而且电极没有构成图形。其厚度与最大/最小厚度的偏差在 20% 之内的 EL 层的比例达到 1.0。

d) 器件特性

将 EL 器件 1 的阳极连接到直流电压源的正极, 阴极 6 连接到负极。按以上 (b) 方法制成的 EL 器件 1 在温度为 70℃, 相对湿度为 50% 的环境中进行使用寿命试验, 用初始电压 2.7 V 和恒定电流驱动该器件。

最初, 单个 EL 器件 10 各自的发光亮度是 300 Cd/m²。

当器件用恒定电流驱动, 把光亮度下降到它的初始值的 50% 所需的时间定义成使用寿命, 则其使用寿命约为 80 小时。那时要保持恒定电流所需的电压升高到 4.0 V。

将 (c) 所述的参照器件在 80℃ 的温度和 50% 的相对湿度条件下进行同样的使用寿命试验。最初, 参照 EL 器件的发光亮度是 75 Cd/m²。当器件用恒定电流驱动时, 将发光亮度降为初始发光亮度的 50% 所用的时间定义为使用寿命, 该寿命约为 130 小时。按使用寿命与温度和光强度的关系, 用外推法确定其在 300 Cd/m² 和 70℃/50% RH 的使用寿命是 75 小时。

显然, EL 器件 1 的使用寿命与参照 EL 器件的使用寿命大致相同。因此, 本发明的各具体 EL 元件 10 的 EL 层 5 的厚度基本均匀。

这从单个 EL 元件 10 的 EL 层 5 的厚度分布测试得到证实。厚度

分布是其 20% - 像素内厚度均匀度是 0.88, 其 40% - 像素内厚度均匀度是 0.99。

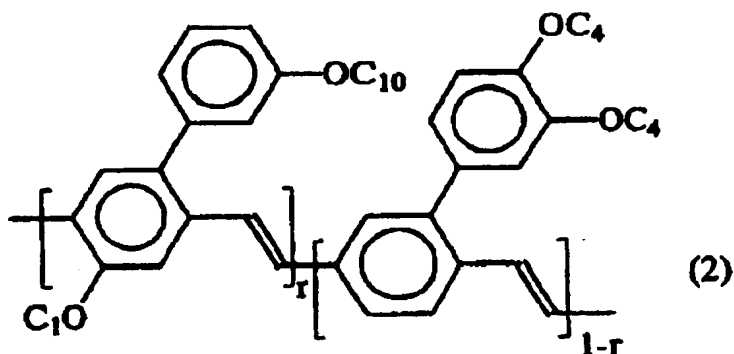
EL 器件的像素间厚度均匀度的测试方法是, 用反射和吸收光审视跨越多个像素的旋涂层宏观变形位置, 如果有这种变形, 通常会形成径向向外伸出的纹理。用 DEKTAK 或 α -步进仪测出与该形变相关的厚度差。未看到厚度差, 因此, 像素间厚度变化应是比所用测试方法的相对精度还小, 该方法中相对精度是 2-3%。

聚-3, 4-亚乙基二氧噻吩层的像素间厚度均匀度与 NRS-PPV 层的像素间厚度均匀度相同。

10

实施例 2

重复实施例 1, 只是 EL 层 5 用 NRS-PPV 代替, NRS-PPV 含有式 (2) 所示的发绿光的共聚物



15

式中, OC_4 是 2-甲基丙氧基, $r=1-r=0.5$, 定义如上述。

使用寿命试验结果表明, 该 EL 器件的使用寿命与相应的参照 EL 器件的使用寿命相同。因此, 本发明的特定各 EL 器件的 EL 层 5 的厚度大致均匀。

20

这已由单个 EL 元件 10 的 EL 层 5 厚度分布测试证实。厚度分布与实施例 1 相同。

发现本实施例的 EL 器件的像素间厚度变化小于百分之几。

实施例 3

重复实施例 1，只是浮雕图形 7 的高度不同。表 1 中列出了关于 EL 层 5 和空穴注入层 4 的 20% - 和 40% - 像素内均匀度的总结结果，表 2 列出了像素间均匀度结果。

5

表 1

浮雕图形高度 (μm)	像素内厚度均匀度			
	20 %		40 %	
	NRS - PPV	PEDOT	NRS - PPV	PEDOT
3.0	0.90	0.95	> 0.99	> 0.99
5.0	0.88	-	> 0.99	-
8.0	0.70	0.44	0.76	0.60
10.0	0.45	0.38	0.57	0.50
15.0	0.38	0.35	0.51	0.48

从表 1 看出，在 20% - 像素内厚度均匀度值是至少 0.55，NRS - PPV 和 PEDOT 膜层的浮雕图形高度分别不高于 9 和 7 μm 。本实施例中，NRS - PPV 膜层和 PEDOT 膜层用的流体层初始平均厚度分别是 13 μm 和 8 μm 。因此，旋涂层中浮雕图形的高度肯定不大于流体层的初始平均高度，或者，更谨慎地说，浮雕图形的高度应不高于流体层初始平均厚度的一半。

10

表 2

浮雕图形高度 (μm)	像素间厚度均匀度 (%)	
	NRS - PPV	PEDOT
1.1	< 2-3	< 2-3
1.9	< 2-3	< 2-3
3.3	< 2-3	< 2-3
4.5	< 2-3	< 2-3
5.9	5-10	5-10
7.6	> 10	5-10
10.8	> 10	> 10
15.5	> 10	> 10

从表 2 看出, 可以对浮雕图形高度加以选择, 以达到合适的像素间厚度均匀度。显然, 如果浮雕图形高度小于 $5\ \mu\text{m}$, 那么 PEDOT 和 NRS - PPV 膜的像素间厚度变化在 2 - 3% 以下, 即达到所用测试方法的精度。

实施例 4

图 3 是本发明的另一有机 EL 矩阵显示器 21 的部分透视平面示意图。EL 器件 21 有透明衬底 22, 衬底 22 上设有多个独立寻址的 EL 元件 (EL 像素) 31, 像素 (EL 元件) 31 是由多个行电极 23、多层空穴注入层 24 (它对发明不重要可以去掉)、多层由流体层 30 (没画) 制成的 EL 层 25、和多个列电极 26 相重叠的面积构成。EL 层 25 可以分割成多个分别发红光、绿光和蓝光的 EL 层, 以制成多色器件。各 EL 层 25 是特定列中 EL 元件 31 的 EL 层的公用 EL 层。各行电极 23 包括 EL 元件 31 的多个第 1 电极, 而各列电极 26 包括多个第 2 电极。

EL 器件 21 还包括组合浮雕图形 27。组合浮雕图形有容纳流体层的第 1 浮雕图形 28。浮雕图形 28 有正斜度, 即它的底比其顶宽, 以保证列电极 26 能成为连续导电带。

组合浮雕图形 27 还包括有带向外伸截面 29a 的第 2 浮雕图形 29, 用第 2 浮雕图形 29 把列电极 26 构图形成相互独立可寻址的列电极。

第 2 浮雕图形 29 设在第 1 浮雕图形 28 的顶上，即设在第 1 浮雕图形与行电极 23 相对并隔开的表面上。例如，如果用金属真空淀积法形成列电极 26，金属蒸汽按垂直于衬底的方向淀积在衬底上，被向外伸出部分 29a 遮蔽的部分不会淀积上金属材料，而正斜度的第 1 浮雕图形 28 不会形成这样的遮蔽区。按此方式形成相互电断开的多个列电极 26。

如果浮雕图形 29 作为构建掩模，该浮雕图形顶上有不起作用的材料 30。根据淀积的具体方法不同活性层 24 和/或 25，以及其它膜层（没画），可存在于浮雕图形 27 的顶上。

尽管 EL 层 25 画得非常平，但是，由于 EL 层是用流体层制成的，所以在浮雕图形 27 周围的表面多少有些弯曲。

实施例 5

可以用喷墨打印法或流体连续喷洒分配法代替旋涂法以选择性方式淀积流体层（图 1），其中，喷墨头或喷洒毛细管平行于浮雕图形的线条移动，并填充浮雕图形线条之间的间隔。随后，流体层转化成相应的 EL 层或附加的有机层 5。按同样的方式选择性淀积不同颜色的多层 EL 层 5，制成多色器件。

图 4 表示用喷墨打印头 120 选择性淀积流体层 108，并用浮雕图形 107 容纳流体层 108，用流体层 108 制成 EL 层或附加的有机层 105a，105b 和 105c。流体层 108 有表面 108a。本例中，流体层 108 与浮雕图形之间的润湿性使流体呈凹月牙形。但是，由于流体层 108 的体积大于浮雕图形 107 线条之间的间隔，所以流体表面 108a 开始是凸出的。

流体层转化成 EL 层的早期阶段，流体表面 108a 于 108b 处卡在浮雕图形 107c 的顶部，直到流体表面与之齐平为止。剖视图中，流体表面 109a，109b 和 109c 相当于达到其胶凝浓度阶段的流体层 108。

在 EL 层或附加层 105a 的情况下，浮雕图形 110 的高度 110b 选得很小，以致于流体层很早便胶凝生成凸出的流体表面 109a。因为流体超出胶凝浓度就不能流动，使 EL 层的 105a 表面有同样的凸出形状。

在 EL 层或附加层 105b 的情况下，浮雕图形 111 的高度 111b 选得太大，以致于流体层生成凝胶太迟，因而形成凹下流体表面 109b。由于超过胶凝浓度的流体不能流动，因此 EL 层表面 105b 同样是凹形。

图 2 是区域 II 的立体示意图。

在 EL 层或附加层 105c 的情况下，浮雕图形 112 的高度 112b 选择成使流体层高度与浮雕图形 112c 的顶大致齐平时正好胶凝，形成大致平坦的流体表面 109c。由于超出胶凝浓度的流体不能流动，所以 EL 层的表面 105c 有相同的平坦形。

用喷嘴直径是 50 μm 的单一喷嘴压电喷墨打印头的喷墨打印机(供应商: Microdop GmbH) 形成典型的喷墨打印层 105a, 105b 和 105c。

用于涂上喷墨打印层的衬底，例如是涂有 ITO 层的玻璃衬底，衬底上形成有线条和线间间隔形的光刻胶浮雕图形。光刻胶例如是 Hoechst 供应的商标为 AZ 4562 的光刻胶。

浮雕图形的线宽是 50 μm ，间隔宽是 260 μm 。就喷墨打印工艺而言，向外伸出部分的尺寸可以忽略不计。为了提高涂有 ITO 层的玻璃衬底与要淀积的溶液之间的润湿性，将衬底暴露在氩气等离子体中 2 分钟。

衬底与喷墨打印头的喷嘴之间的距离设为 0.5 至 1 mm，喷墨打印头平行于浮雕图形的线条并沿要填充的线条之间间隔中部上方移动。

喷墨打印头淀积的流体层的初始平均高度 $h_{ini} = f \cdot V/UB$ ，式中 f 是墨滴喷射频率， V 是墨滴体积， U 是衬底相对于喷墨打印头的移动速度， B 是线条间间隔宽度。

要淀积的流体(墨汁)是聚-3, 4-亚乙基二氧噻吩的水溶液(由 Bayer AG 供给)。相对于浮雕图形而言墨汁呈凹月牙形。

用恒定应力流变计确定该胶凝浓度(SR 5000 型流变计)。

图 5 和 6 各自是不同浓度下测到的粘度 η (Pa·s) 与剪切应力 τ (Pa) 之间的函数关系曲线。

图 5 是上述 PEDOT 溶液的有关曲线图，曲线 A 是相当于上述旋涂溶液浓度下测定的，而曲线 B 是相当于浓度高两倍的溶液下测定的。当 PEDOT 溶液体积降到其初始体积一半时出现胶凝，或者，换句话说，当胶凝浓度 c_{gel} 与 PEDOT 溶液的初始浓度 c_{ini} 之比 c_{gel}/c_{ini} 约为 2 时出现胶凝。曲线 A 和 B 在 0.5 (Pa) 的剪切应力下粘度分别是 0.04 和 5.0 (Pa·s)。

图 6 是 NRS-PPV 溶液的曲线图。曲线 A 是以 0.6 wt% 的溶液测

定的，而曲线 B 是以浓度高 4 倍的溶液测定的，后一浓度是胶凝浓度 c_{gel} 。

按本发明的优选实施例，当流体表面与浮雕图形的顶一样高时，流体层形成凝胶， $c_{ini}h_{ini} = c_{gel}h_{rp}$ 。按此公式，对于 PEDOT $c_{gel} = 2c_{ini}$ ，
5 若 $h_{ini} = 2h_{rp}$ ，则形成基本上平的膜层。

喷墨打印层的第 1 实例中，浮雕层的高度是 $20\ \mu\text{m}$ ，移动速度 U 是 $0.01\ \text{m/s}$ ，墨滴体积 V 是 $113\ \text{pl}$ ，墨滴喷射频率 f 是 $590\ \text{Hz}$ ，间隔宽度 B 是 $260\ \mu\text{m}$ ，生成的流体层的初始平均高度 h_{ini} 约 $25\ \mu\text{m}$ 。

图 7 是浮雕图形线条之间设置的喷墨打印层所测厚度 $t\ (\mu\text{m})$ 与位置 $w\ (\mu\text{m})$ 之间的关系曲线。只画出浮雕图形的底部。这些位置对应于与线和间隔构成的浮雕图形的线垂直的横截面。

该喷墨打印层中其膜厚与其最小厚度偏差在 20% 之内的膜层比例是 0.52，厚度与其最小厚度偏差在 40% 之内的膜层比例是 0.76。

而且，厚度分布是凹形，使形状与 $h_{ini} = 1.5\ h_{rp}$ 是一致的，这就是
15 说，达到胶凝浓度的时间太迟，或者说浮雕图形高度太高。

喷墨打印层的第 2 实例中，浮雕图形的高度是 $1.5\ \mu\text{m}$ ，移动速度 U 是 $0.01\ \text{m/s}$ ，墨滴体积 V 是 $150\ \text{pl}$ ，喷射频率 f 是 $200\ \text{Hz}$ ，间隔宽度 B 是 $280\ \mu\text{m}$ ，生成的流体层的初始平均高度 h_{ini} 是 $10.5\ \mu\text{m}$ 。

图 8 是该第 2 实例的喷墨打印层所测厚度 $t\ (\mu\text{m})$ 与位置 $w\ (\mu\text{m})$ 的关系曲线图。
20

其中厚度与其最大厚度（厚度剖面呈凸出形）偏差在 20% 之内的膜层比例是 0.46，厚度与其最大厚度偏差在 40% 之内的膜层比例是 0.63，该比例要低得多。

因此，按本发明不选择该浮雕图形的高度。

而且，该厚度分布是凸出形，它与 $h_{ini} = 7h_{rp}$ 一致，这就是说，太
25 早达到胶凝浓度，或者说浮雕图形的高度太小。

喷墨打印层的第 3 实例中，浮雕图形的高度是 $5.4\ \mu\text{m}$ ，移动速度 U 是 $0.03\ \text{m/s}$ ，墨滴体积 V 是 $150\ \text{pl}$ ，墨滴喷射频率 f 是 $500\ \text{Hz}$ ，间隔宽度 B 是 $275\ \mu\text{m}$ ，生成的流体层的初始平均高度 h_{ini} 是 $9.10\ \mu\text{m}$ 。

图 9 是该第 3 实例喷墨打印层所测厚度 $t\ (\mu\text{m})$ 与位置 $w\ (\mu\text{m})$ 的关系曲线图。
30

该喷墨打印层中膜厚与其最小膜厚偏差在 20% 之内的膜层比例是 0.95, 而膜厚与其最小厚度偏差在 40% 之内的膜层比例达到 1.

因此, 应按本发明选择该浮雕图形的高度.

而见 $h_{ini} = 1.7h_{rp}$ (理论值是 $h_{ini} = 2.0h_{rp}$), 这就是说流体层表面与
5 浮雕图形的顶高大致齐平时该流体层形成凝胶.

说明书附图

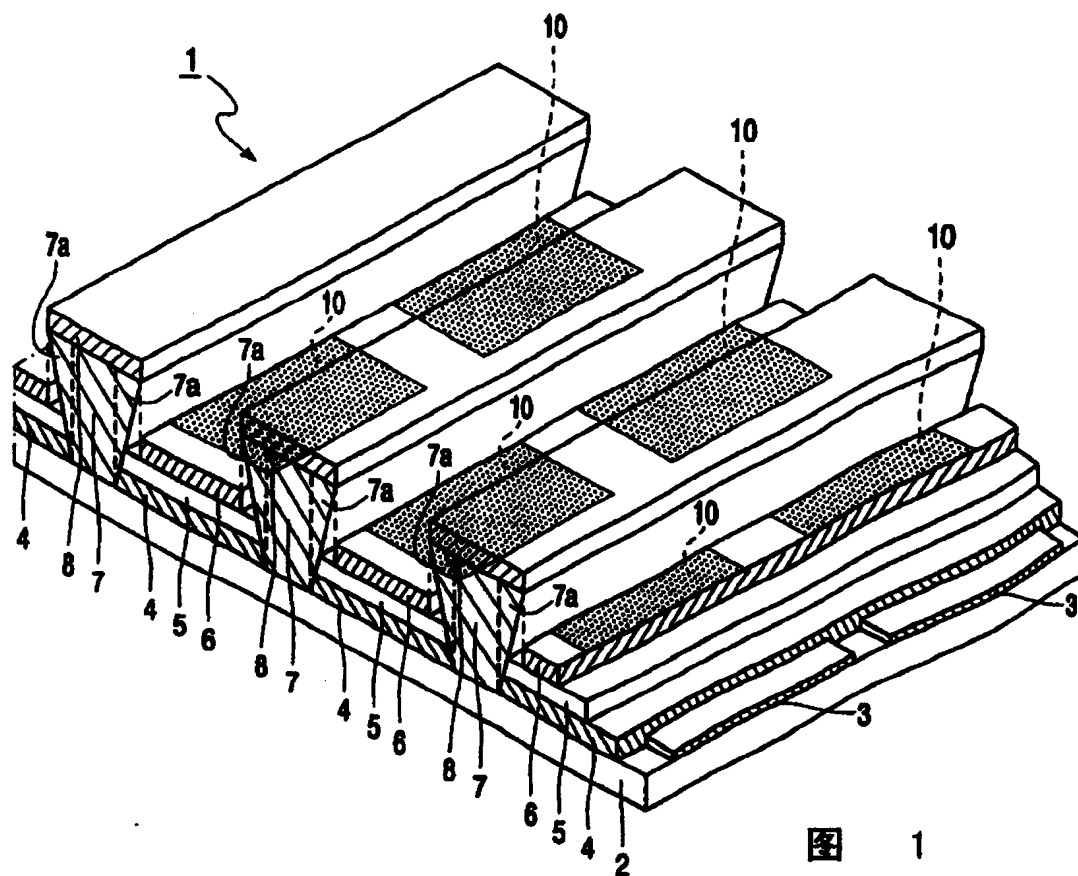


图 1

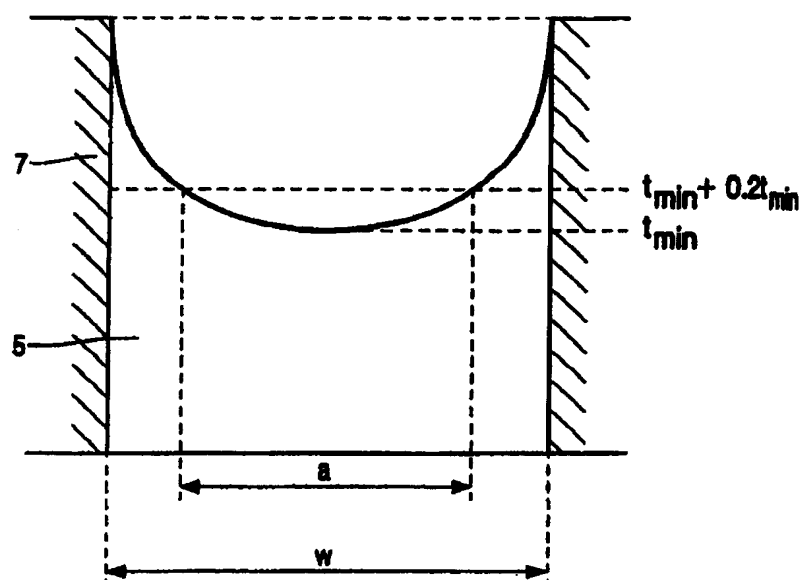


图 2

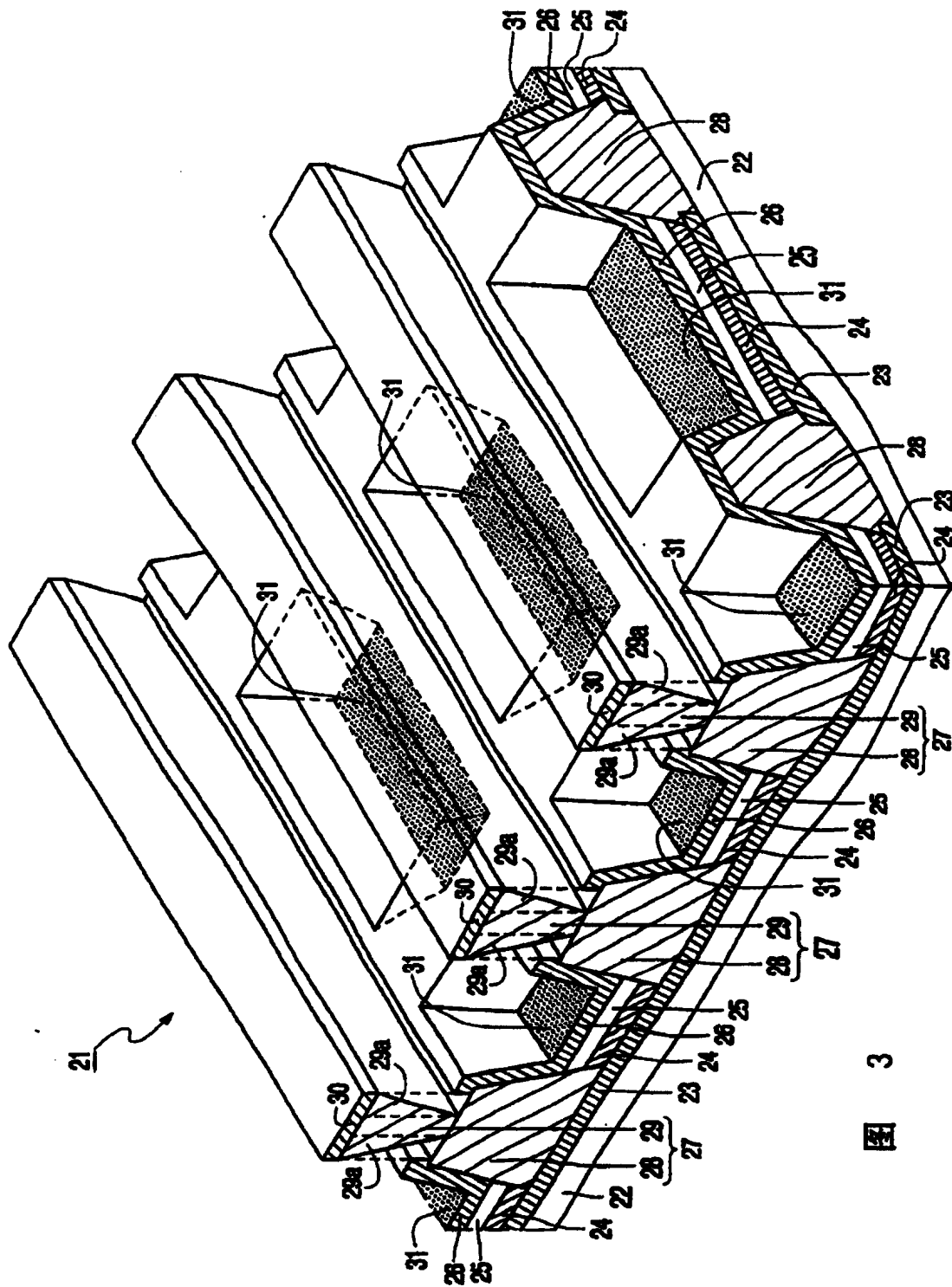
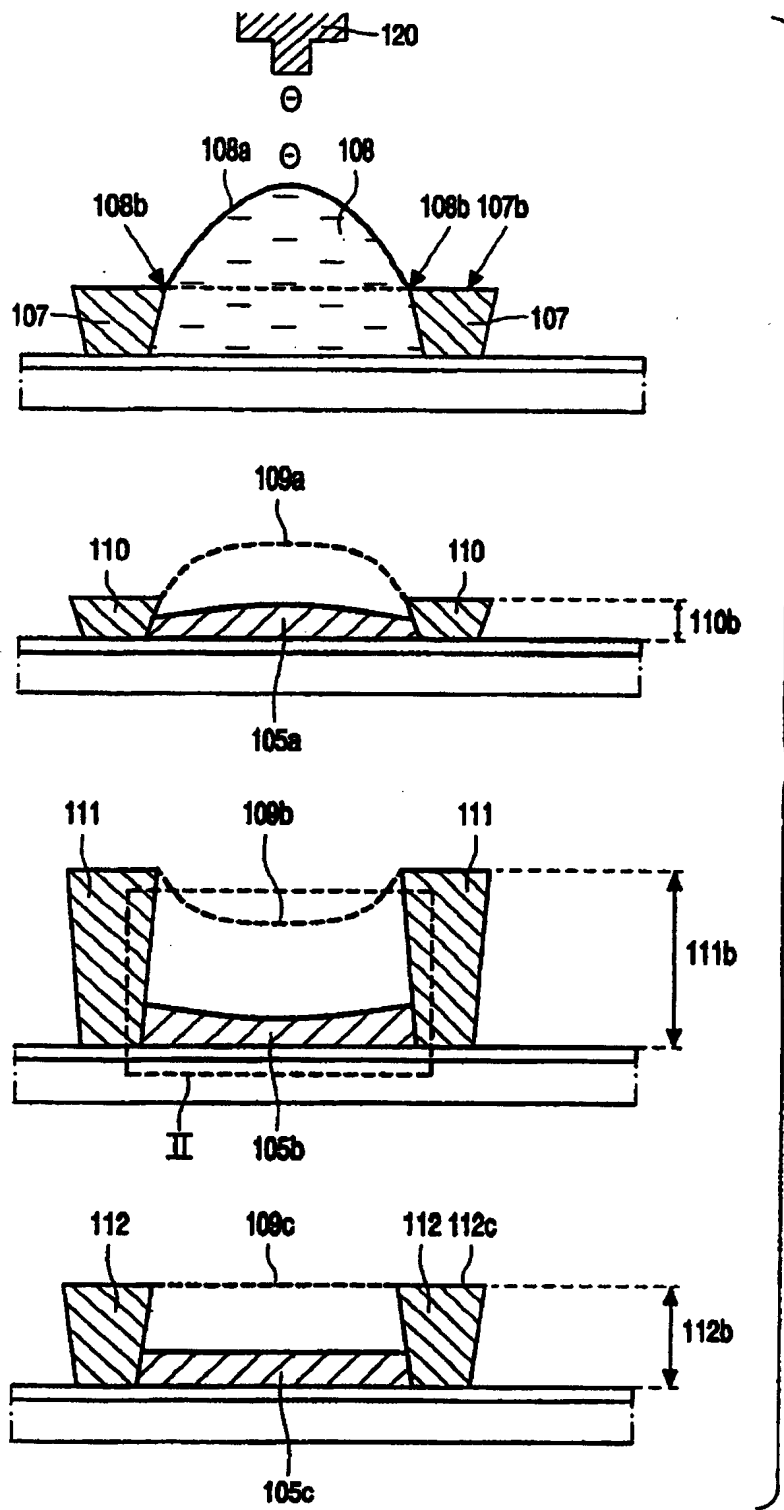


图 3



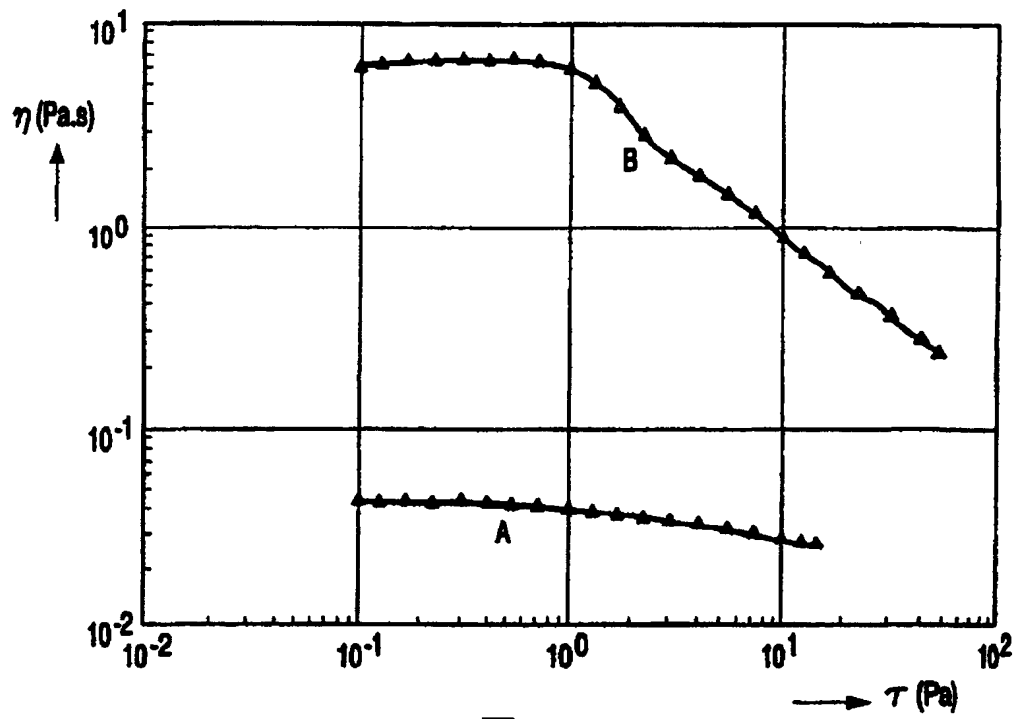


图 5

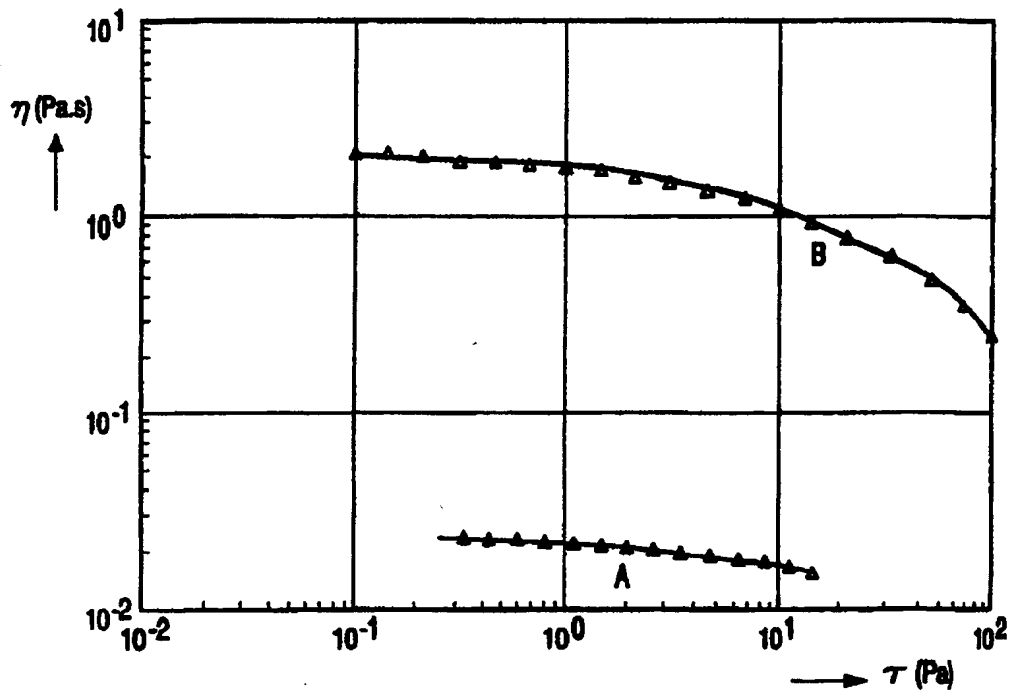


图 6

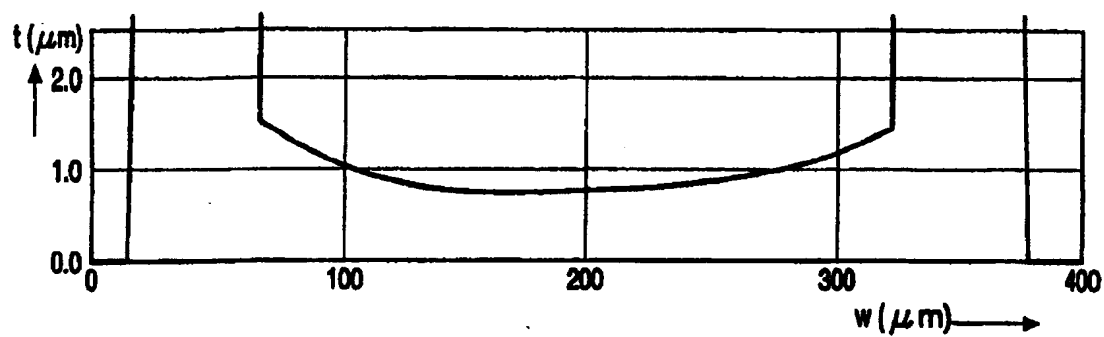


图 7

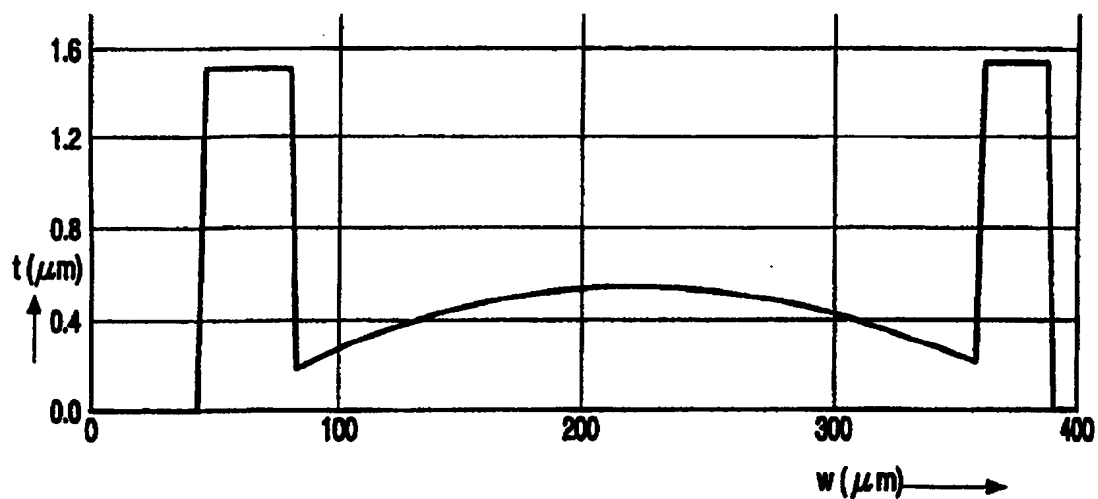


图 8

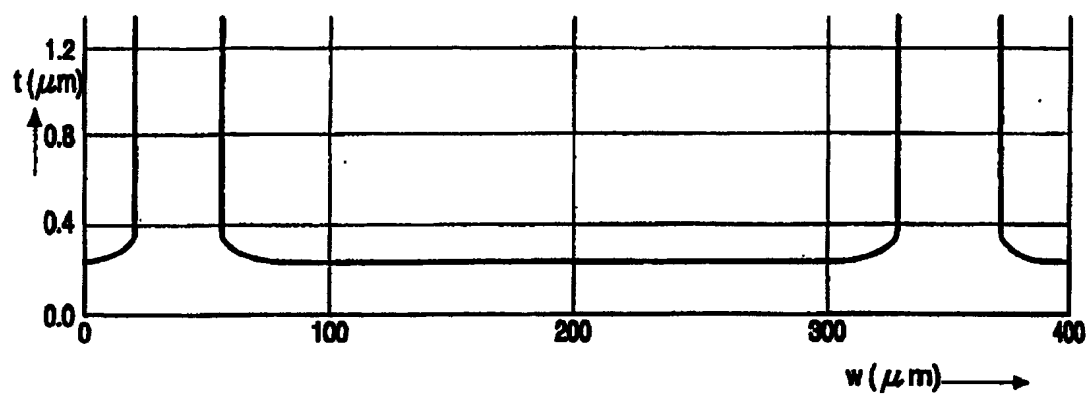


图 9